

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08K 9/10, C08L 21/00</p>		<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/27013</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. Juni 1999 (03.06.99)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/07357</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 18. November 1998 (18.11.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 197 54 342.1 25. November 1997 (25.11.97) DE</p> <p>(71) Anmelder: SCHILL & SEILACHER (GMBH & CO.) [DE/DE]; Postfach 740 760, D-22097 Hamburg (DE).</p> <p>(72) Erfinder: MENTING, Karl-Hans; Wilfried-Wroost-Weg 3a, D-21244 Buchholz (DE). STONE, Christopher; Gilcherweg 81c, D-22393 Hamburg (DE).</p> <p>(74) Anwälte: VAN HEESCH, Helmut usw.; Uexküll & Stolberg, Beselerstrasse 4, D-22607 Hamburg (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>	
<p>(54) Titel: MICROENCAPSULATED SULPHUR</p> <p>(54) Bezeichnung: MIKROVERKAPSELTER SCHWEFEL</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to a composition containing sulphur. The sulphur is covered with a coating material so as to form microcapsules. The composition can be used as a rubber additive.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung, die Schwefel enthält, wobei der Schwefel mit Beschichtungsmaterial unter Bildung von Mikrokapseln umhüllt ist. Die Zusammensetzung kann als Kautschukadditiv verwendet werden.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	CR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		

MIKROVERKAPSELTER SCHWEFEL

Die Erfindung betrifft eine mikroverkapselten Schwefel enthaltende Zusammensetzung, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, ihre Verwendung bei der Herstellung von Kautschuk und Kautschukmischungen und damit erzeugte Kautschukmischungen und -produkte.

5

Bei der Herstellung der meisten Kautschukmischungen wird Schwefel verwendet, um die Polymermoleküle während einer Hochtemperaturvulkanisationsstufe (normalerweise etwa 150 bis 190 °C) zu vernetzen. Der Schwefel wird in die Kautschukmischung während eines Mischprozesses eingemischt, bei dem die Temperatur normalerweise 110 °C nicht überschreitet.

10
15
Schwefel existiert in verschiedenen allotropen Formen. Die in der Kautschukindustrie am häufigsten verwendeten Schwefelmodifikationen sind kristallin (rhombischer oder monokliner Schwefel) und schmelzen bei 124 bzw. 129 °C. Der kristalline Schwefel ist und preisgünstig. Er ist bei Mischtemperaturen von ca. 100 °C voll-

ständig im Kautschuk löslich, zeigt aber nur begrenzte Löslichkeit bei Raumtemperatur. Die Löslichkeit bei Raumtemperatur hängt von dem Kautschukpolymertyp und zu einem gewissen Teil von den weiteren vorhandenen Mischungsbestandteilen ab, liegt aber 5 im allgemeinen in der Größenordnung von 1 Gew.-%, bezogen auf das Polymer.

Schwefel wird, bezogen auf das Kautschukpolymer, normalerweise in Konzentrationen von etwa 0,4 bis 5 Gew.-%, bevorzugter von 10 1,0 bis 4 Gew.-% und häufig im Bereich von 1,5 bis 3 Gew.-%, zu Kautschukmischungen gegeben. Ein in der Reifenindustrie sehr wichtiger Kautschukmischungstyp ist der, der für die Beschichtung von stahlcordverstärkten Reifen verwendet wird. Diese Mischung enthält im allgemeinen 4 bis 5 Gew.-% Schwefel.

15 Aufgrund der oben beschriebenen begrenzten Löslichkeit von Schwefel wird jeglicher Schwefel, der im Überschuß zu der bei Raumtemperatur löslichen Menge in der ca. 100 bis 110 °C heißen Kautschukmischung gelöst war, aus der Mischung ausgeschieden, 20 wenn diese nach dem Vermischen oder nach Verarbeitungsschritten wie Extrudieren oder Kalandrieren abkühlt. Wenn dieser Wechsel stattfindet, fällt der im Kautschuk unlöslich gewordene Schwefel aus und blüht an der Oberfläche des Kautschuks aus, d.h. er migriert an die Kautschukoberfläche. Dort bildet sich dann eine 25 kristalline Schicht, die die natürliche Klebrigkei und Haftfähigkeit des Kautschuks zerstört, wodurch es praktisch unmöglich wird, derartigen Kautschuk an anderen Kautschukkomponenten eines komplexen Artikels, wie beispielsweise ein Reifen, zum Haften zu bringen.

30 Es ist Stand der Technik dieses Problem durch die Verwendung anderer allotroper Schwefelformen, nämlich von amorphem, unlöslichem Schwefel, zu lösen. Dieser Schwefeltyp ist bei allen Temperaturen unterhalb etwa 105 °C in Kautschuk vollständig unlöslich und verhält sich somit wie ein inerter Füllstoff. Die 35 Schwefelpartikel, die in der Kautschukmischung während des Ver-

mischens dispergiert werden, verbleiben dort wo sie sind, wenn die Temperatur der Mischung nach dem Vermischen oder Verarbeiten absinkt, so daß die Oberflächenklebrigkeits-/haftfähigkeit der Mischung nicht nachteilig beeinflußt wird.

5

Amorpher, unlöslicher Schwefel weist jedoch eine Reihe gewichtiger Nachteile auf. So ist er sehr teuer, und es ist sehr schwierig, ihn gleichförmig in der Kautschukmischung zu dispergieren. Er ist zudem bei Lagerung als solcher oder in der Kautschukmischung instabil und kann sich leicht in die lösliche kristalline Form umwandeln.

Bei dem Versuch die genannten Nachteile zu überwinden, wird amorpher, unlöslicher Schwefel häufig in Form einer Mischung mit Ölen oder anderen Dispergierhilfsmitteln verwendet, wobei jedoch der Gehalt an unlöslichem Schwefel so niedrig wie 60 Gew.-% sein kann. Dies verteuert die Verwendung des amorphen, unlöslichen Schwefels weiter.

20 Die Instabilität von amorphem, unlöslichem Schwefel nimmt bei hohen Temperaturen und bei Anwesenheit von Aminen oder Verbindungen mit Aminogruppen zu. So induzieren Temperaturen über 100 °C den Start der Umwandlung in kristallinen Schwefel. Eine weitere Temperatursteigerung beschleunigt die Umwandlung. Die 25 Kautschukmischungsherstellung und -verarbeitung müssen daher genau kontrolliert werden, um diese Umwandlung zu minimieren.

Die meisten organischen Beschleuniger, die in Kautschukmischungen verwendet werden, weisen Aminogruppen auf, die die Umwandlung von amorphem, unlöslichem in kristallinen, löslichen Schwefel schon bei Raumtemperatur katalysieren. Viele in Kautschukmischungen verwendete Alterungs-/Abbauschutzmittel haben Aminogruppen oder sind Amine, die ebenfalls die Umwandlung von amorphem, unlöslichem Schwefel katalysieren. Diese Umwandlung kann 35 selbst im Rohmateriallager stattfinden, falls amorpher, unlösli-

cher Schwefel in der Nähe solcher Chemikalien gelagert wird. Sie kann aber auch in der Mischung stattfinden.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, 5 Schwefel in Form einer Zusammensetzung zur Verfügung zu stellen, die zur Verwendung als Additiv in Kautschuk oder Kautschukmischungen geeignet ist. Diese soll leicht in den Kautschuk einarbeitbar und mit dem Kautschukmaterial gut verträglich sein, eine hohe Wirksamkeit im Kautschuk oder in der Kautschukmischung 10 zeigen und sich durch gute Verteilbarkeit in dem Kautschukmaterial auszeichnen. Die Zusammensetzung soll sich ferner durch Stabilität bei Lagerung in der Nähe von basischen Substanzen oder im Kautschuk bzw. Stabilität bei der Kautschukverarbeitung bei Temperaturen unterhalb etwa 130 °C auszeichnen.

15 Aufgabe der Erfindung ist es ferner, ein Verfahren zur Herstellung dieser Zusammensetzung bereitzustellen.

Schließlich ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, unter 20 Verwendung der Zusammensetzung erhaltene Kautschukmischungen und -produkte bereitzustellen.

Gelöst wird diese Aufgabe durch eine Zusammensetzung, die Schwefel enthält, und dadurch gekennzeichnet ist, daß der Schwefel 25 mit Beschichtungsmaterial unter Bildung von Mikrokapseln umhüllt ist.

Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind Gegenstand der Unteransprüche.

30 Der in den Mikrokapseln enthaltene Schwefel ist vorzugsweise kristalliner Schwefel, wobei die Erfindung aber auch auf amorphen Schwefel anwendbar ist. Es können auch Mischungen der bekannten allotropen Formen des Schwefels verwendet werden.

Neben Schwefel können in den Mikrokapseln auch weitere Stoffe enthalten sein, die beispielsweise aus der Schwefelquelle stammen können, aus der der in die erfindungsgemäße Zusammensetzung eingearbeitete Schwefel stammt. Dies können unter anderem Kohlenwasserstoffe oder Mineralien sein. In der Regel liegt der Anteil solcher Begleitstoffe unter 1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf Schwefel. Weitere Stoffe, die vorhanden sein können, sind dem Schwefel zugesetzte Hilfsstoffe aus dessen Herstellungsprozeß oder Lagerung. Beispielsweise werden unlöslichem Schwefel zur 10 Stabilisierung Halogene und andere Zusätze zugegeben.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmaterialien zeichnen sich durch gute Verträglichkeit mit den Bestandteilen der Kautschukmischungen aus. Als Beschichtungsmaterial werden insbesondere 15 Wachse, Paraffine, Polyethylen (PE), Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Polyvinylalkohole (PVA) und Mischungen derselben verwendet, wobei Polyvinylalkohole wie Mowiol 8-88 (Handelsprodukt der Firma Clariant, D-65926 Frankfurt), ein PVA auf Basis von Polyvinylacetat mit einem Restacetylgehalt, und Polyethylenwachse 20 wie Vestowax A 616 (Handelsprodukt der Firm Hüls AG, Marl) besonders geeignet sind.

Ferner sind folgende Beschichtungsmaterialien zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mikrokapseln geeignet: Calciumkaseinat, 25 Calciumpolypektat, Polyacrylsäure und Derivate, Polycarbonate, Polyethylenoxid, Polymethacrylatester, Polyorthoester, Polyvinylacetat, Polyvinylpyrrolidon und thermoplastische Polymere.

Weiter sind polymerisierbare flüssige Polyacrylatzusammensetzungen, die ein Katalysatorsystem aus Photoinitiator und thermischen Initiator enthalten können, polymerisierbare Mischungen aus Dihydropyridin, Tetrazol und einem löslichen ionischen Salz, 30 Polyurethane, amorphe Polyester, die gegebenenfalls tertiäre Amingruppen enthalten, Mischungen aus Polyaminozusammensetzungen und Derivaten von 2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin mit Aldehyden, 35 Mischungen aus Polyethylen und Polyvinylalkoholen, aminoplasti-

sche Harze aus Umsetzungen von Triaminotriazin mit Aldehyden und gegebenenfalls Polyaminoverbindungen, Amino-Aldehydharze, organische Siliconpolymere, Polyvinyl-Polyolefin-Copolymere, grenzflächenpolymerisierte Polymere mit funktionellen Methylengruppen, anionische polymere Tenside wie solche aus (Meth)acrylsäure oder (Meth)acrylonitril und Acrylamidsulphonsäure und/oder Sulphoalkylacrylat und Styrolharze geeignete Beschichtungsmaterialien.

10 Ebenso sind Thermoplaste wie thermoplastische Polyamidschmelzkleber wie Vestamelt 170 (EP = 122 °C) und Vestamelt 550 (EP = 132 °C) der Firma Hüls, Polyamidharze wie Reamide PAS 13 (EP = 115 bis 120 °C) der Firma Henkel, Versamid (EP = 125 bis 135 °C) der Firma Cray Valley Products, Wolfamid 111 (EP = 120 bis 15 130 °C) der Firma Viktor Wolf, Polyesterharze wie Dynapol L850/L860 (EP = 120 °C) der Firma Dynamit Nobel als Beschichtungsmaterialien geeignet.

Den Beschichtungsmaterialien ist gemeinsam, daß sie im allgemeinen in dem Temperaturbereich schmelzen, der für die Kautschukvulkanisation von Bedeutung ist, d.h. zwischen etwa 100 und 260 °C. Bevorzugt schmelzen sie unterhalb von 150 °C und weisen vorzugsweise einen Schmelzpunkt im Bereich von 120 bis 140 °C, insbesondere von etwa 130 °C auf. Die Beschichtungsmaterialien sind dabei vor dem Schmelzen, vorzugsweise bis zu Temperaturen von 120 bis 140 °C, insbesondere bis etwa 130 °C, in Kautschuk oder in Kautschukmischungen unlöslich. Erst bei Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur, z.B. von 120 bis 140 °C, insbesondere etwa 130 °C, werden die Beschichtungsmaterialien in 30 Kautschuk löslich.

Bedingt durch dieses Schmelz- bzw. Löslichkeitsverhalten der erfindungsgemäßen Beschichtungsmaterialien, die Schwefel in Form von Mikrokapseln umhüllen, ähnelt das Verhalten der Mikrokapseln 35 im Kautschuk bzw. in Kautschukmischungen dem der Beschichtungsmaterialien selbst. Bezogen auf beispielsweise kristallinen,

löslichen Schwefel als Kautschukadditiv hat dies den Vorteil, daß kein Ausblühen/Ausschwefeln bei Temperaturen bis etwa 130 °C auftritt. Die durch das Beschichtungsmaterial gebildete Hülle der Mikrokapsel wirkt bei allen Temperaturen von Raumtemperatur 5 bis 130 °C als physikalische Barriere und vermittelt der Kautschukmischung so während der Lagerung und bei allen Verarbeitungsschritten unterhalb dieser Temperatur Stabilität. Somit bleibt unter anderem die Oberflächenklebrigkei und -haftfähigkeit erhalten. Auch die Haltbarkeit des Schwefels selbst wird 10 erhöht, wenn er in Form der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in mikroverkapselter Form gelagert wird. So wird beispielsweise die Anfälligkeit von amorphem, unlöslichem Schwefel gegen Umwandlung in kristallinen Schwefel bei Lagerung in mikroverkapselter Form unterdrückt bzw. verzögert.

15 Zusätzlich ermöglicht das Beschichtungsmaterial eine schnellere und bessere Dispersion der Mikrokapseln und führt so zu einer gleichmäßigeren Verteilung in der Mischung. Da sich die Mikrokapseln wie die entsprechenden Beschichtungsmaterialien verhalten, werden auch nachteilige Staubentwicklungen, wie sie von Schwefel bekannt sind, vermieden. Dies führt ferner zu dem vorteilhaften Effekt, daß das Risiko von Staubexplosionen, die ein großes Problem bei der Schwefelverarbeitung darstellen, deutlich gesenkt wird bzw. nicht mehr auftritt.

20 25 Die Mikrokapseln der erfindungsgemäßen Zusammensetzung weisen im Mittel (Gewichtsmittel) eine Größe von 1 bis 75 µm, vorzugsweise 3 bis 30 µm und insbesondere 5 bis 8 µm auf.

30 Die Mikrokapseln weisen insbesondere die folgende Zusammensetzung auf:

a) 99 bis 40 Gew.-%, bevorzugter 80 bis 50 Gew.-% und am meisten bevorzugt etwa 70 bis 60 Gew.-% Schwefel und

b) 1 bis 60 Gew.-%, bevorzugter 20 bis 50 Gew.-% und am meisten bevorzugt etwa 30 bis 40 Gew.-% Beschichtungsmaterial.

Die erfindungsgemäßen Mikrokapseln können auf verschiedene Art 5 und Weise hergestellt werden. Wesentlich bei dem Verfahren ist, daß vollständig umhüllter Schwefel in Form von Mikrokapseln der oben beschriebenen Art und Größe erhalten wird.

Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen hergestellt, indem ein Gemisch, das Schwefel, geschmolzenes Beschichtungsmaterial und gegebenenfalls weitere Hilfsstoffe wie Tenside oder Dispergierhilfsmittel enthält, in einem Kühlurm auf eine schnell rotierende Vorrichtung wie einen Drehteller fließen gelassen wird und durch die hohe Fliehkraft nach außen 10 wandert. Durch den größeren Durchmesser am Rand werden die Teilchen getrennt und die Bildung von Agglomeraten vermieden. Nach dem Abschleudern vom Rand der rotierenden Vorrichtung fliegen die Teilchen nach außen einzeln weg und kühlen sich dabei ab, wodurch die Beschichtung erstarrt. Ein solches Verfahren lässt 15 sich kontinuierlich betreiben und ist daher sehr effizient.

Neben diesem Verfahren kommen aber erfindungsgemäß auch andere Verfahren in Betracht, bei denen ein Gemisch, das Schwefel und Beschichtungsmaterial sowie gegebenenfalls Hilfsstoffe wie beispielsweise Tenside enthält, in flüssiger, gelöster, suspendierter oder emulgierter Form zu Mikrokapseln einer Zusammensetzung 25 und Größe wie oben beschrieben verarbeitet wird.

Somit kommen zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mikrokapseln 30 auch Verfahren wie Sprühtrocknung, Wirbelbettbeschichtung, Emulsions- bzw. Suspensionsverfahren und Ausfällung in Betracht. Beispielsweise können sich Mikrokapseln auch durch Abkühlen und Absetzen lassen eines Gemisches, das Schwefel und Beschichtungsmaterial sowie gegebenenfalls Hilfsstoffe wie Tenside enthält, 35 in einem geeigneten Lösungsmittel bilden.

Beispielsweise kann flüssiger oder fester Schwefel bei erhöhten Temperaturen und Drücken, zum Beispiel bei etwa 130 °C und etwa 2,6 kPa (bar) in einem geeigneten Reaktor emulgiert werden und unter Zusatz von geeigneten Tensiden wie anionischen, kationischen oder nicht-ionischen Tensiden mit geschmolzenem oder fein emulgierten Beschichtungsmaterial umhüllt werden. Als anionische Tenside kommen beispielsweise Benzolsulfonate in Frage, insbesondere n-C₁₀- bis C₁₃-Alkylbenzolsulfonate in Form ihrer Natrium-, Calcium- oder Tetraethylammoniumsalze. Erfindungsgemäß geeignete weitere sind beispielsweise Naphtalin- oder Phenolsulfinsäure-Kondensationsprodukte. Diese sind als Handelsprodukte Tamol® N Marken bzw. Tamol® PP von der Firma BASF AG erhältlich. Als besonders geeignet hat sich Tamol® NN 9104 erwiesen.

15 Das Beschichtungsmaterial kann zusammen mit dem Schwefel in den Reaktor eingebracht werden. Es kann aber auch erst kurz vor Austrag zugemischt werden. Die Umhüllung kann sowohl in dem Reaktor erfolgen, indem die Lösungsmittel abgezogen werden, wobei die erfindungsgemäße Zusammensetzung ausfällt, oder durch 20 Sprühtrocknung des Gemisches. Falls die endgültige Beschichtung erst beim Sprühtrocknen erfolgt, kann das Beschichtungsmaterial auch erst in diesem Verfahrensschritt nach Austrag aus dem Reaktor zugesetzt werden.

25 Es ist somit bei dem erfindungsgemäßen Verfahren auch möglich, mehrschichtige Kapselhüllen zu erzeugen, indem die Beschichtungsschritte mehrmals hintereinander durchgeführt oder auch verschiedene bevorzugte Verfahren miteinander kombiniert werden.

30 Die so hergestellten erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können vorteilhaft als Kautschukadditiv bei der Herstellung von Kautschuk oder Kautschukmischungen, insbesondere solchen für die Gummiherstellung verwendet werden.

35 Das vorteilhafte Verhalten des Beschichtungsmaterials im Kautschuk führt dabei wie oben beschrieben zu einer schnelleren und

besseren Dispersion des Additivs und so zu einer gleichmäßigeren Verteilung in der Kautschukmischung.

Die physikalische Barriere aus Beschichtungsmaterial stellt 5 ferner sicher, daß unterhalb von etwa 130 °C ein Ausschwefeln vermieden wird. Neben diesem nachteiligen Verhalten werden aber auch weitere chemische Reaktionen von Schwefel mit beliebigen anderen Bestandteilen der Kautschukmischung vermieden.

- 10 Insbesondere kann so das Problem der Anvulkanisation, die bei Temperaturen um etwa 110 °C durch Reaktion von Schwefel als Vulkanisationsmittel und organischem Vulkanisationsbeschleuniger gestartet wird, vermieden werden.
- 15 Somit ist es ein weiterer Vorteil der vorliegenden Erfindung, daß durch die Einbindung von Schwefel in bis 130 °C im Kautschuk beständige, d.h. undurchlässige, Mikrokapseln der Einsatz von teuren Verzögerern, die der Unterdrückung der Anvulkanisation dienen, vermieden wird. Insbesondere kann sich auf diese Weise 20 auch eine Vereinfachung bei der Steuerung des Verfahrens zur Herstellung von Gummiartikeln wie Reifen etc. ergeben. Die Freisetzung des eingekapselten Additivs erfolgt erst, wenn das Beschichtungsmaterial schmilzt bzw. sich im Kautschuk auflöst.
- 25 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch unter Verwendung der erfindungsgemäßen Additivzusammensetzungen hergestellte Kautschuke, Kautschukmischungen oder Kautschukprodukte.

Die Erfindung ist im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen 30 illustriert.

Beispiel 1**Mikroverkapselung von Schwefel im Emulsionsverfahren mit Polyethylenwachs**

5

In einem 10 l Druckreaktor aus V4A Stahl wurden 3,00 kg handelsüblicher Mahlschwefel mit 6,55 kg Leitungswasser, 0,15 kg eines Alkylibenzolsulfonats (Marlon A 365, anionisches Tensid der Firma Hüls AG), 0,15 kg eines Naphthalinsulfonsäure-Kondensationsprodukts (Tamol® NN 9104, kautschukverträgliches Tensid bzw. Dispergierhilfsmittel der Firma BASF AG) und 0,30 kg eines Polyethylenwachs mit einer Molmasse von etwa 1600 g/mol (Vestowax A 616, niedermolekulares Niederdruckpolyethylen der Firma Hüls AG) mit einem Schmelzpunkt von etwa 125 °C vorgelegt und durch 10 Röhren mit dem eingebauten Ankerrührwerk homogenisiert. Dabei 15 wurde der Reaktor mit Dampf auf eine Temperatur von 128 °C aufgeheizt. Durch das eingebaute Schauglas konnte beobachtet werden, daß der Schwefel bei einem im Kessel gemessenen Dampfdruck von 2,6 bar nach etwa 30 Minuten aufgeschmolzen war. Nach weiteren 10 Minuten Röhren und Umpumpen über einen Rotor-Stator-Mischer (Dispax) wurde die entstandene Emulsion über eine beheizte Leitung in einem Wirbelschicht-Sprühtrockner zerstäubt, der im Umluftsystem mit auf 70 °C geheiztem Stickstoff betrieben 20 wurde. Nach etwa 50 Minuten wurde der Sprühvorgang beendet. Durch das Verdampfen des Wassers sank die Temperatur in der Abluft auf 58 bis 60 °C ab. Das erhaltene Produkt war ein feines 25 gelbbraunes Pulver. Die Ausbeute betrug 2,27 kg, das entspricht 63 %. Der Schwefelgehalt des Produkts betrug 82 Gew.-%.

Beispiel 2**Mikroverkapselung von Schwefel im Emulsionsverfahren mit Polyvinylalkohol**

5

In einem 10 l Druckreaktor aus V4A Stahl wurden 3,00 kg handelsüblicher Mahlschwefel mit 6,55 kg Leitungswasser, 0,15 kg eines Alkylbenzolsulfonats (Marlon A 365, anionisches Tensid der Firma Hüls AG), 0,15 kg eines Naphthalinsulfonsäure-Kondensationsprodukts (Tamol® NN 9104, kautschukverträgliches Tensid bzw. Dispergierhilfsmittel der Firma BASF AG) und 0,30 kg Polyvinylalkohol (Mowiol 8-88, Handelsprodukt der Firma Clariant, D-65926 Frankfurt) vorgelegt und durch Rühren mit dem eingebauten Ankerührwerk homogenisiert. Dabei wurde der Reaktor mit Dampf auf eine Temperatur von 128 °C aufgeheizt. Durch das eingebaute Schauglas konnte beobachtet werden, daß der Schwefel bei einem im Kessel gemessenen Dampfdruck von 2,6 bar nach etwa 30 Minuten aufgeschmolzen war. Nach weiteren 10 Minuten Rühren und Umpumpen über einen Rotor-Stator-Mischer (Dispax) wurde die entstandene Emulsion über eine beheizte Leitung in einem Wirbelschicht-Sprührockner zerstäubt, der im Umluftsystem mit auf 70 °C geheiztem Stickstoff betrieben wurde. Nach etwa 50 Minuten wurde der Sprühvorgang beendet. Durch das Verdampfen des Wassers sank die Temperatur in der Abluft auf 58 bis 60 °C ab. Das erhaltene Produkt war ein feines gelbbraunes Pulver. Die Ausbeute betrug 2,37 kg, das entspricht 66 %. Der Schwefelgehalt des Produkts betrug 81 Gew.-%.

30

Beispiel 3**Konfektionierung des mikroverkapselten Schwefels**

Mikroverkapselter Schwefel wurde wie in Beispiel 1 oder 2 hergestellt. In einem nachgeschalteten Verfahrensschritt wurde dann in der gleichen Anlage 2,37 kg mikroverkapselter Schwefel durch

durch Aufsprühen von 0,237 kg einer niedrigschmelzenden, wachsartigen Substanz wie Pentaerythrit-tetra-stearat das zunächst erhaltene Pulver aus Mikrokapseln in 0,1 bis 10 mm große Perlen überführt. Diese enthielten praktisch keinen Staubanteil mehr,
5 waren freifließend und somit automatisch verwägbar.

Bedingt durch den niedrigen Schmelzpunkt der wachsartigen Substanz, die die Perlen zusammenhält, wurden die Mikrokapseln beim nachfolgenden Einarbeiten in Kautschukmischungen in ihrer ur-
10 sprünglichen Form wieder freigesetzt.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung, die Schwefel enthält, dadurch gekennzeichnet, daß der Schwefel mit Beschichtungsmaterial unter Bildung von Mikrokapseln umhüllt ist.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie kristallinen Schwefel enthält.
3. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungsmaterial in Kautschuk oder in Kautschukmischungen bis zu Temperaturen von 120 bis 140 °C, insbesondere bis etwa 130 °C, unlöslich ist.
4. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungsmaterial bei Temperaturen oberhalb von 120 bis 140 °C, insbesondere oberhalb von 130 °C, in Kautschuk oder in Kautschukmischungen löslich ist oder schmilzt.
5. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungsmaterial ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wachsen, Paraffinen, Polyethylen, Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren und Polyvinylalkoholen und Mischungen derselben.
6. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikrokapseln eine Größe von 1 bis 75 µm, bevorzugter 3 bis 30 µm und am meisten bevorzugt 5 bis 8 µm aufweisen.
7. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie

- a) 99 bis 40 Gew.-%, bevorzugter 80 bis 50 Gew.-% und am meisten bevorzugt 70 bis 60 Gew.-% Schwefel und
- b) 1 bis 60 Gew.-%, bevorzugter 20 bis 50 Gew.-% und am meisten bevorzugt 30 bis 40 Gew.-% Beschichtungsmaterial enthält.

8. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch, das Schwefel und Beschichtungsmaterial in flüssiger, gelöster, suspendierter oder emulgierter Form enthält, zu Mikrokapseln erstarrt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch auf eine rotierende Vorrichtung dosiert wird und während der Bewegung nach außen erstarrt und Mikrokapseln bildet.

10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch in einem Wirbelbett, in einer Emulsion oder Suspension, durch Sprühtröcknung, durch Ausfällung oder durch Abkühlen und Absetzen Mikrokapseln bildet.

11. Verwendung der Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 oder hergestellt gemäß einem der Ansprüche 8 bis 10 als Kautschukadditiv zur Herstellung von Kautschuk oder Kautschukmischungen, insbesondere solchen für die Gummiherstellung.

12. Kautschuk, Kautschukmischung oder Kautschukprodukt, der/die/das unter Verwendung einer Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 oder hergestellt gemäß einem der Ansprüche 8 bis 10 erzeugt worden sind.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

II. National Application No
PCT/EP 98/07357

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08K9/10 C08L21/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2 623 079 A (C.R. JOHNSON) 23 December 1952 see column 2, line 36 - column 3, line 63; claims; examples ----	1-12
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 7412 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A12, AN 74-21575V XP002094761 & JP 48 025042 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD), 2 April 1973 see abstract ----	1-12 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

25 February 1999

15/03/1999

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mettler, R-M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/07357

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 7729 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A12, AN 77-51364Y XP002094762 & JP 52 069455 A (BRIDGESTONE TIRE KK) , 9 June 1977 see abstract</p> <p>-----</p>	1-12
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 8626 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A31, AN 86-165866 XP002094763 & JP 61 098751 A (YOKOHAMA RUBBER CO LTD) , 17 May 1986 see abstract</p> <p>-----</p>	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 98/07357

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2623079 A	23-12-1952	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In: nationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/07357

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08K9/10 C08L21/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfobjekt (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfobjekt gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2 623 079 A (C.R. JOHNSON) 23. Dezember 1952 siehe Spalte 2, Zeile 36 - Spalte 3, Zeile 63; Ansprüche; Beispiele ---	1-12
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 7412 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A12, AN 74-21575V XP002094761 & JP 48 025042 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD), 2. April 1973 siehe Zusammenfassung ---	1-12 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses des internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Rechercheberichts

25. Februar 1999

15/03/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchebehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Mettler, R-M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/07357

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 7729 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A12, AN 77-51364Y XP002094762 & JP 52 069455 A (BRIDGESTONE TIRE KK) , 9. Juni 1977 siehe Zusammenfassung ----	1-12
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8626 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A31, AN 86-165866 XP002094763 & JP 61 098751 A (YOKOHAMA RUBBER CO LTD) , 17. Mai 1986 siehe Zusammenfassung -----	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Ir. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/07357

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2623079 A	23-12-1952	KEINE	